

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06060877 A**

(43) Date of publication of application: **04 . 03 . 94**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/48**

(21) Application number: **03298927**

(22) Date of filing: **14 . 11 . 91**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:  
**FUJIMOTO MASAHISA  
YOSHINAGA NORIYUKI  
UENO KOJI  
FURUKAWA SANEHIRO**

(54) **ELECTRODE FOR LIQUID ELECTROLYTE  
BATTERY AND NEGATIVE ELECTRODE FOR  
NONAQUEOUS ELECTROLYTIC LITHIUM  
BATTERY**

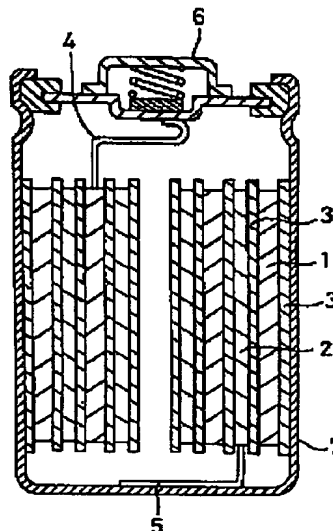
thereby forming a battery BA1.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To improve wettability for an electrolyte, and provide excellent battery characteristics by using carbon powder as a main material having a surface roughened through the adsorption of an interfacial active agent, or plasma treatment.

**CONSTITUTION:** For the adsorption of an interfacial active agent, each interfacial active agent of an anionic system such as higher fatty acid alkali salt, a cation system such as higher amine halogen acid salt, and a nonionic system such as polyethylene glycol alcohol alkylether, is dispersed or dissolved in water, alcohol or the like. Carbon powder is immersed in the liquid so prepared and, then, the solvent is transpired. An adsorption amount is preferably 10 pts.wt. or less for 100 pts.wt. of the carbon powder. An ion milling plasma etching method using inert gas such as argon gas, is applied for plasma treatment. Also, a positive electrode mainly composed of  $\text{LiCoO}_2$ , and a negative electrode 2 mainly composed of the carbon powder are spirally housed in a negative electrode can 7 via a separator 3 filled with a nonaqueous electrolyte,



AF

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-60877

(43)公開日 平成 6年(1994) 3月 4日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 4/48

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-298927

(22)出願日 平成 3 年(1991)11月14日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72)発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通 2 丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 好永 宜之

大阪府守口市京阪本通 2 丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 上野 浩司

大阪府守口市京阪本通 2 丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

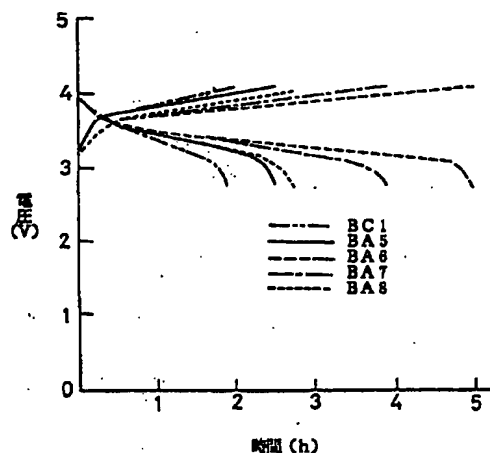
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液体電解質電池用電極及び非水系電解液リチウム電池用負極

(57)【要約】

【構成】界面活性剤を吸着させた炭素粉末またはプラズマ処理により表面が粗面化された炭素粉末が主材とされる。

【効果】界面活性剤の吸着、或いは、プラズマ処理による表面の粗面化により、電解液に対する濡れ性が改良されているので、優れた電池特性を有する電池を作製することが可能になる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】界面活性剤を吸着させた炭素粉末を主材とする液体電解質電池用電極。

【請求項2】プラズマ処理により表面が粗面化された炭素粉末を主材とする液体電解質電池用電極。

【請求項3】前記炭素粉末がコークス、有機物焼成体、黒鉛、及び、グラッシーカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも一種の多孔性粉末である請求項1又は2記載の液体電解質電池用電極。

【請求項4】界面活性剤を吸着させた炭素粉末を主材とする非水系電解液リチウム電池用負極。

【請求項5】前記炭素粉末がコークス、有機物焼成体、黒鉛、及び、グラッシーカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも一種の多孔性粉末である請求項4記載の非水系電解液リチウム電池用負極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液体電解質電池用電極及び非水系電解液リチウム電池用負極に係わり、詳しくは炭素粉末を主材とする電極の電解液に対する濡れ性（馴染み）の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近時、リチウム電池などの電極材料として、可撓性に優れるため電池形状が制約されず、しかもモッシー状のリチウムが電析するおそれがない炭素粉末が、リチウム合金に代わる材料として提案され脚光を浴びている。

【0003】この炭素粉末を主材とする電極の場合、電極反応が炭素粉末と電解液との接触界面で起こるため、炭素粉末の全表面のうち電解液と直接接触する部分のみが電極反応に関与することとなる。したがって、その電解液で濡れる部分の面積（以下、「濡れ面積」と称する）が電極材料としての実質上の表面積と言える。

【0004】しかしながら、炭素粉末は水系、非水系を問わず総じて電解液に対する濡れ性が悪く、上記濡れ面積が小さい。このため、従来の炭素電極における活物質の利用率は一般に低く、このことが優れた電池特性を発現する電池を得る上での障害となっていた。また、特に炭素材料の黒鉛化度が高いと集電体との滑りが大きく密着性に問題があった。

【0005】上記濡れ面積を増大させる方法としては、炭素粉末を粉碎してその粒径を小さくすることが考えられる。しかしながら、かかる粉碎法では、炭素粉末の活性点が増加して電解液が分解され易くなるなど、炭素粉末自体の物性が変化してしまうため、実用化の点で問題がある。

【0006】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、優れた電池特性を発現する炭素粉末を主材とする非水系電解液リチウム電池用負極、より広くは、液体電解質電池用電極を提供する

にある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための請求項1記載の発明に係る第一の液体電解質電池用電極（以下、ときに「本発明に係る第一の電極」と称する）は、界面活性剤を吸着させた炭素粉末を主材とし、また請求項2記載の発明に係る液体電解質電池用電極（以下、ときに「本発明に係る第二の電極」と称する）は、プラズマ処理により表面が粗面化された炭素粉末を主材とするものである。

【0008】本発明に係る第一の電極は、特に非水系電解液リチウム電池の負極として好適に使用され得るものであり、また本発明に係る第二の電極は、電極電位の制約を受けることがないため広範囲の電池用電極として使用され得るものである。

【0009】本発明においては、炭素粉末として、界面活性剤を吸着させたもの又はプラズマ処理により表面が粗面化されたものが用いられる。

【0010】炭素粉末としては、コークス、好ましくは純度99%以上の精製コークス、セルロース等を焼成してなる有機物焼成体、黒鉛、及び、グラッシーカーボン（ガラス状カーボン）などが例示される。これらの多孔質炭素粉末は一種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0011】本発明に係る第一の電極においては、界面活性剤を吸着させた炭素粉末が、用いられる。

【0012】セパレータについては、その電解液に対する濡れ性をよくするために界面活性剤を吸着させたものが既に上市されている（ダイセル化学工業社製、商品名「ジュラガード」）が、電極材料については、界面活性剤を吸着させたものは未だ提案されていない。

【0013】この理由は、従来主流を占めてきた電池の電極材料は金属材料であり、この金属材料の場合、電解液との濡れ性が比較的良好であり改良する必要性自体がさほどなかったこと、また電極材料はセパレータと異なり電気化学反応に直接関与するものであるため、界面活性剤を使用すると、それが電極材料の表面で分解し、生じた分解生成物が電気化学反応を阻害する虞れがあることによる。

【0014】しかしながら、炭素電極は、金属電極と異なり、電解液中の電解質と反応して別異の化学物質を生成するものではなく、充放電により単にイオンを吸蔵放出するに過ぎないものである。

【0015】したがって、分解が起こり易い電位の高い炭素電極に対して界面活性剤を使用することは問題があるとしても、電位がさほど高くない、たとえばリチウム電池の炭素負極に界面活性剤を使用することは充分可能な筈であり、また本発明者らの検討により、事実可能であることが分かった。以上が、本発明に係る第一の電極において、濡れ性を改良するための手段として、界面活

性剤を使用することとした理由である。

【0016】本発明に係る第一の電極における界面活性剤としては、炭素粉末と電解液との濡れ性を改良し得るものであれば特に制限されず、たとえば高級脂肪酸アルカリ塩、アルキル硫酸塩等の陰イオン系界面活性剤、高級アミノハロゲン酸塩、第4アンモニウム塩等の陽イオン系界面活性剤、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等の非イオン系界面活性剤など、種々の界面活性剤を使用することができる。

【0017】炭素粉末への界面活性剤の吸着量は、炭素粉末100重量部に対して10重量部以下が好ましい。吸着量が10重量部を越えると、炭素粉末の活物質の吸着量が減少し、電池のエネルギー密度が低下する。

【0018】界面活性剤を炭素粉末に吸着させる方法としては、たとえば界面活性剤を水やアルコール類等の低沸点溶媒に分散又は溶解させた液に炭素粉末を浸漬した後、溶媒を蒸散させる方法が挙げられるが、炭素粉末に界面活性剤を有効に吸着させ得る方法であれば特に制限なく用いることができる。

【0019】ところで、以上説明した本発明に係る第一の電極には、既述したように、電極電位について制約がある。次に述べる本発明に係る第二の電極は、炭素粉末自体の表面を改質することにより電解液に対する濡れ性を向上させたものであり、高電位の電極としても適用可能な点で、適用範囲が広い電極である。

【0020】本発明に係る第二の電極は、プラズマ処理により粗面化された炭素粉末を主材とするものである。すなわち、炭素粉末（ターゲット）にプラズマを照射して表面に無数のキズをつけ、電解液に対する濡れ面積を増大させた炭素粉末が用いられる。プラズマ処理法としては、炭素粉末表面に有効にキズをつけて粗面化し得るものであれば特に制限されず、たとえばアルゴンガス等の不活性ガスを用いるイオンミリングによるプラズマエッチング法を用いることができる。炭素粉末は、導電性物質であるため加熱する必要がないので、その電極材料としての物性を変化させることなく処理することができる。この際の一般的な処理条件を次に示す。

アルゴンガス分圧：0.2～3.0 (torr)

放電電力：5～80 W/cm<sup>2</sup>

処理時間：5～30分

なお、プラズマ処理は、炭素粉末を板状に加圧成形した後、導電性接着剤を介して試料台に固定させる必要がある。プラズマ処理は特に炭素の黒鉛化度が高い場合に有効で集電体との摩擦係数が大きくなり、密着性が向上する。このことにより炭素材料の利用率が向上する。もちろん、黒鉛化度が低い場合にも効果がある。

【0021】以上の界面活性剤を吸着させた炭素粉末又はプラズマ処理により表面が粗面化された炭素粉末は、これをPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PF

V（ポリフッ化ビニリデン）等の結着剤と混練して、正負何れかの電極合剤として使用される。

【0022】

【作用】本発明に係る電極は、界面活性剤を吸着させた炭素粉末、又は、プラズマ処理により表面が粗面化された炭素粉末を主材としているので、電解液との濡れ性がよく、炭素電極における活物質の利用率が高い。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0024】（実施例1）本発明に係る電極を負極とするリチウム二次電池を作製した。

〔正極の作製〕炭酸コバルトと炭酸リチウムとをCo：Liの原子比1：1で混合した後、空気中で900℃で20時間熱処理してLiCoO<sub>2</sub>を得た。このようにして得た正極材料としてのLiCoO<sub>2</sub>に、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのPTFEとを、重量比90：6：4の比率で混合して正極合剤を得た。この正極合剤を集電体としてのアルミニウムのラス板に圧延し、250℃で2時間真空中で熱処理して正極を作製した。

【0025】〔負極の作製〕400メッシュパスの4種の炭素粉末（コークス、黒鉛、グラッシーカーボン、有機物焼成体（セルロースをアルゴンガス雰囲気下1200℃で炭化させて得たもの））のそれぞれに、共栄社油脂化学工業社製のノニオン系界面活性剤「S-100」（ポリエチレングリコールステアレート）を、炭素粉末100重量部に対して10重量部吸着させた。次いで、各炭素粉末に、結着剤としてのPTFEを、重量比95：5の比率で混合して負極合剤を得た。これらの負極合剤を、集電体としてのアルミニウムのラス板にそれぞれ圧延し、250℃で2時間真空中で熱処理して、各炭素粉末を主材とする負極を作製した。

【0026】〔電解液の調製〕プロピレンカーボネートに、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0027】〔電池BA1～4の作製〕以上の正負両極及び電解質を用いて円筒形非水電解液二次電池を作製した。炭素材料としてコークスを用いたものをBA1、黒鉛を用いたものをBA2、グラッシーカーボンを用いたものをBA3、有機物焼成体を用いたものをBA4で表す。なお、イオン透過性のポリプロピレン製の微孔性薄膜をセパレータとして用いた。

【0028】図1は作製した電池BA1（2，3，4）の断面図であり、同図に示す電池BA1は、正極1及び負極2、これら両電極を隔離するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は非水電解液が注入された

セパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池BA1内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0029】（実施例2）界面活性剤の使用に代えてイオンミリング法により表面を粗面化した炭素粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして、4種の円筒形非水電解液二次電池を作製した。炭素材料としてコークスを

①アルゴンガス分圧：0.5 (torr)

②放電電力：12 W/cm<sup>2</sup>

③処理時間：10分

④試料（炭素粉末）重量：10g

【0030】（比較例1）界面活性剤を吸着させずにコークスをそのまま用いたこと以外は実施例1と同様にし

て、比較電池BC1を作製した。  
【0031】（各電池の充放電特性）図2及び図3は、本発明に係る電極を用いた電池BA1～8及び比較電池BC1の250mA（定電流放電）における2サイクル目以降の充放電特性を、縦軸に電圧（V）を横軸に時間（h）をとって表したグラフであり、これらの図より本発明に係る電極を用いた電池BA1～8は比較電池BC1に比し、優れた充放電特性を有することが理解される。なお、比較電池BC1の充放電特性は、比較のために両図にそれぞれ示してある。

【0032】叙上の実施例では本発明をリチウム二次電

池の負極に適用する場合の具体例について説明したが、一次か二次かに特に制限はなく、またリチウム負極以外のたとえば空気-亜鉛電池の炭素正極にも適用可能なものである。特に、本発明に係る電極のうちプラズマ処理された炭素電極は、電極電位の制約がないため、極めて広範囲な適用範囲を有するものである。

【0033】

【発明の効果】本発明に係る電極は、界面活性剤の吸着、或いは、プラズマ処理による表面の粗面化により、電解液に対する濡れ性及び集電体との密着性が改良されているので、優れた電池特性（容量、サイクル特性）を有する電池を作製することが可能になるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。特に、プラズマ処理により粗面化された電極は、高電位電極としての使用が可能である点で、極めて広い適用範囲を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電極を用いた電池BA1の断面図である。

【図2】本発明に係る電極を用いた電池BA1～4及び比較電池BC1の充放電特性図である。

【図3】本発明に係る電極を用いた電池BA5～8及び比較電池BC1の充放電特性図である。

【符号の説明】

BA1 電池

1 正極

2 負極

3 セパレータ

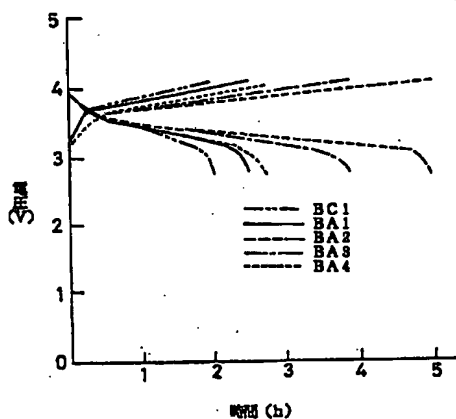
4 正極リード

5 負極リード

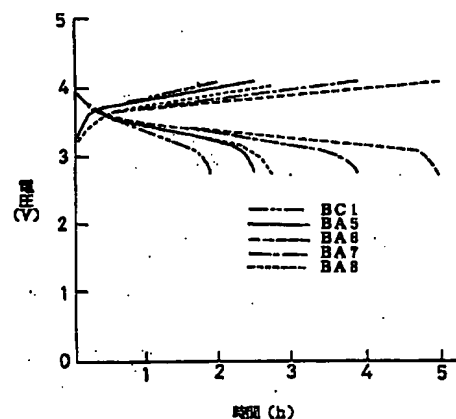
6 正極外部端子

7 負極缶

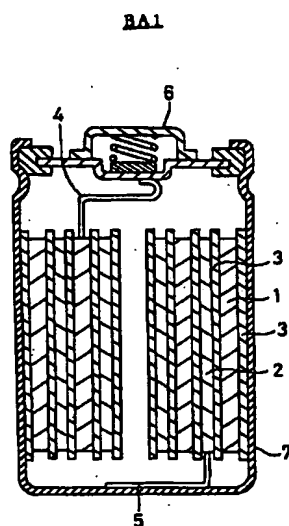
【図2】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 古川 修弘  
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内